

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-105765

(43)Date of publication of application : 10.04.2002

(51)Int.Cl.

D01F 9/127

B82B 1/00

B82B 3/00

C01B 31/02

(21)Application number : 2000-297658

(71)Applicant : TOSHIBA CORP

(22)Date of filing : 28.09.2000

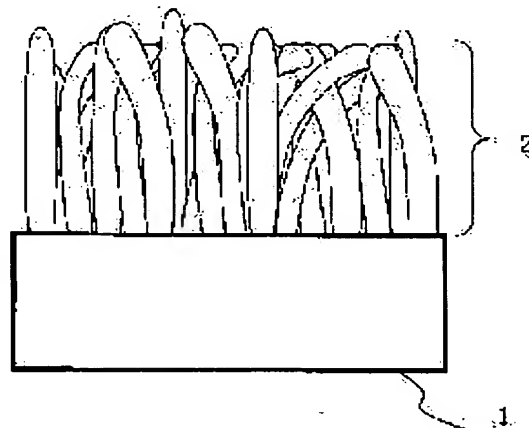
(72)Inventor : MARUYAMA MIHO
FUKAZAWA TAKAYUKI
SUENAGA SEIICHI
ITSUDO YASUHIRO

(54) CARBON NANOFIBER COMPOUND AND METHOD FOR PRODUCING CARBON NANOFIBER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To grow carbon nanofibers in a high density on the surface of a substrate.

SOLUTION: When a substrate 1 comprising the intermediate phase of nickel oxide and magnesium oxide is disposed in a reducing atmosphere, the nickel oxide is selectively reduced and deposited. Since the nickel deposited from the intermediate phase is uniformly and densely disposed on the surface of the substrate in a fine size, the carbon nanofibers 2 grown from the nickel are also fine, uniform and dense.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 28.09.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3469186

[Date of registration] 05.09.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-105765

(P2002-105765A)

(43) 公開日 平成14年4月10日 (2002. 4. 10)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
D 0 1 F 9/127		D 0 1 F 9/127	4 G 0 4 6
B 8 2 B 1/00		B 8 2 B 1/00	4 L 0 3 7
		3/00	
C 0 1 B 31/02	1 0 1	C 0 1 B 31/02	1 0 1 F

審査請求 有 請求項の数 4 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2000-297658 (P2000-297658)

(22) 出願日 平成12年9月28日 (2000. 9. 28)

(出願人による申告) 「国などの委託研究の成果に係る特許出願 (平成11年度新エネルギー・産業技術総合開発機構「シナジーセラミックスの研究開発 (発電用超高温ガスタービン研究開発)」委託研究、産業活力再生特別措置法第30条の適用を受けるもの) 」

(71) 出願人 000003078

株式会社東芝

東京都港区芝浦一丁目1番1号

(72) 発明者 丸山 美保

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株

式会社東芝研究開発センター内

(72) 発明者 深澤 孝幸

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株

式会社東芝研究開発センター内

(74) 代理人 100081732

弁理士 大胡 典夫 (外2名)

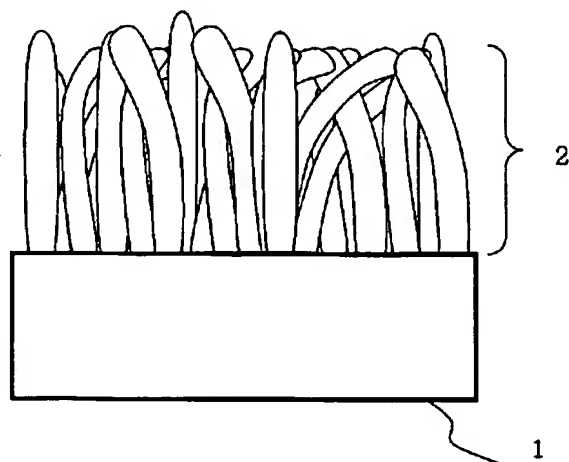
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 カーボンナノファイバー複合体およびカーボンナノファイバーの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 基体表面に、高密度化したカーボンナノファイバーを成長させる。

【解決手段】 ニッケル酸化物とマグネシウム酸化物との中間相からなる基体1を還元雰囲気下に配置すると、ニッケル酸化物が選択的に還元・析出される。中間相から析出されるニッケルは基体表面に微小サイズで、均一かつ緻密に配列されるため、このニッケルから成長するカーボンナノファイバー2も微細で、均一かつ緻密なものとなる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 遷移金属の酸化物および難還元性金属酸化物の中間相を有する基体と、

この基体表面に析出した前記遷移金属から成長したカーボンナノファイバーを有することを特徴とするカーボンナノファイバー複合体。

【請求項2】 遷移金属および難還元性金属酸化物の中間相を有する基体を還元雰囲気中で還元することで前記中間相中の遷移金属を析出し、析出された前記遷移金属に炭素含有ガスを接触させて、析出した前記遷移金属からカーボンナノファイバーを成長させることを特徴とするカーボンナノファイバーの製造方法。

【請求項3】 遷移金属を含有する種酸化物粉末および難還元性金属酸化物粉末を含有する混合粉末を反応温度まで加熱し前記中間相を有する前記基体を形成することを特徴とする請求項2記載のカーボンナノファイバーの製造方法。

【請求項4】 Fe_2O_3 と Al_2O_3 とからなる混合粉末を1200℃以上の温度で加熱し $FeAlO_3$ とからなる中間相を有する基体を形成し、前記基体を還元雰囲気中で還元することで前記中間相中のFeを析出し、析出された前記Feに炭素含有ガスを接触させて、Feを触媒としてカーボンナノファイバーを成長させることを特徴とするカーボンナノファイバーの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はカーボンナノファイバー複合体およびカーボンナノファイバーの製造方法に係り、特に基体上に複数のカーボンナノファイバーを高密度に成長させたカーボンナノファイバー複合体およびカーボンナノファイバーの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、カーボンナノチューブなどに代表されるカーボンナノファイバーは、種々の優れた特性が見出され、その研究が盛んに行われるようになってきた。

【0003】 例えば、水素吸収・放出能を有することや(J. Phys. Chem. B, 102(1998)4253.)、また高いメタン(天然ガス)吸収特性なども報告されている。また、極めて高い電界放出電子の電流密度から、ディスプレイ用の電子放出材料としても着目されている。

【0004】 一方、このカーボンナノファイバーは、従来ニッケルなどの種元素微粒子に、1本のカーボンナノファイバーを成長させることで得られている。

【0005】 得られるカーボンナノファイバーは、非常に微細なため取扱いが困難であり、また、個々に成長したカーボンナノファイバーを単純に充填するだけでは高圧になることが避けられない。

【0006】 そのため、水素あるいはメタンガス吸収に用いる際に、容器内に高密度に充填できず、また充填後

においても容器から排出されてしまい、容器の容積あたりのガス吸収量が低くなるという問題があった。

【0007】 また、Ni基板表面にカーボンナノファイバーを方向性を揃えて成長させる方法も知られているが、カーボンナノファイバーの成長にプラズマCVDを使用する必要があるため、生産性が低く、また、製造コストも高くなってしまう。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】 上述したように、従来カーボンナノファイバーは、高密度化した集合体として簡便に製造することが困難であった。

【0009】 本発明は、簡便な方法で製造できる、基体表面にカーボンナノファイバーを高密度に成長させたカーボンナノファイバー複合体およびカーボンナノファイバーの製造方法を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】 本発明のカーボンナノファイバー複合体は、遷移金属の酸化物および難還元性金属酸化物の中間相を有する基体と、この基体表面に析出した前記種元素から成長したカーボンナノファイバーを有することを特徴とする。

【0011】 本発明のカーボンナノファイバーの製造方法は、遷移金属の酸化物および難還元性金属酸化物の中間相を有する基体を還元雰囲気中で還元することで前記中間相中の種元素を析出し、析出された前記種元素に炭素含有ガスを接触させて、前記種元素からカーボンナノファイバーを成長させることを特徴とする。

【0012】 また、遷移金属を含有する種元素酸化物粉末および難還元性金属酸化物粉末を含有する混合粉末を反応温度まで加熱し前記中間相を有する前記基体を形成することができる。

【0013】 本発明のカーボンナノファイバーの製造方法は、 Fe_2O_3 と Al_2O_3 とからなる混合粉末を1200℃以上の温度で加熱し $FeAlO_3$ とからなる中間相を有する基体を形成し、前記基体を還元雰囲気中で還元することで前記中間相中のFeを析出し、析出された前記Feに炭素含有ガスを接触させて、Feを触媒としてカーボンナノファイバーを成長させることを特徴とする。

【0014】

【発明の実施の形態】 以下、本発明について説明する。

【0015】 図1は、本発明のカーボンナノファイバー複合体を断面的に示した概念図である。

【0016】 遷移金属を含有する種元素酸化物と難還元性の酸化物の中間相からなる基体1表面に、無数のカーボンナノファイバーが隙間なく成長されている。

【0017】 基体1は、遷移金属を含有する種元素酸化物と難還元性金属酸化物の中間相を有するものであればよく、例えば、図1に示すような中間相のみからなる基体、あるいは基板表面の一部に中間相を形成した基体を使用しても良い。

【0018】なお、本発明に係る種元素の酸化物と難還元性金属酸化物の「中間相」とは、通常合金系において使用されるように、種元素の酸化物、あるいは難還元性の酸化物の純粋な相ではなく、かつ、明確に識別できる相である。すなわち、種元素の酸化物と難還元性金属酸化物とを反応させて得られる化合物であり、種元素と難還元性金属元素と酸素とからなる結晶構造を有する相を指す。

【0019】種元素の酸化物は、例えばFe、Co、CrあるいはNiなどの酸化物を使用すればよく、これらの酸化物を還元すると、中間相中に種元素が形成される。この種元素を触媒としてカーボンナノファイバーが成長する。

【0020】難還元性金属酸化物とは、少なくとも使用される種元素の酸化物よりも還元性の低い金属の酸化物を指し、特に15℃～1000℃の水素もしくはプラズマ条件下で金属へ還元されない金属酸化物を使用することが好ましい。15℃～500℃の水素もしくはプラズマ条件下で金属へ還元される金属酸化物を使用すると、種元素の還元時に難還元性金属酸化物まで還元されてしまい、種元素と難還元性金属との合金が析出してしまふ恐れがあり、その結果種元素の触媒としての機能を低下させてしまふ。

【0021】また、難還元性金属酸化物は、種元素の酸化物と中間相を形成するものを使用する必要がある。中間相は使用する種元素の酸化物との組合わせによって異なり、例えば種元素の酸化物として酸化鉄を選択した場合、Al、Y、Mg、Zn、Ti、Cu、VあるいはMnの酸化物が挙げられる。同様に、種元素の酸化物として酸化ニッケルを使用した場合Al、SiあるいはVの酸化物を、酸化クロムを使用した場合YあるいはMgの酸化物を、酸化コバルトを使用した場合Al、Si、TiあるいはVの酸化物を挙げることができる。

【0022】このような組合わせで得られる中間相は、FeAlO₃、FeYO₃、Fe₂MgO₄、Fe₂ZnO₄、Fe₂TiO₃、Fe₂CuO₄、FeVO₄、FeV₂O₆、FeV₂O₄、Fe₂MnO₄、NiAl₂O₄、NiAl₂O₁₀、Ni₂Al₁₀O₁₉、Ni₂SiO₄、Ni(VO₃)₂、Ni₃(VO₄)₂、Cr₂MgO₄、CoAl₂O₄、Co₂SiO₄、Co₂TiO₄、CoTiO₃、CoTi₂O₃あるいはCo(VO₃)₂、Co₃(VO₄)₂、Co₂V₂O₇などが挙げられる。

【0023】また、本発明に係るカーボンナノファイバーとは、グラファイト構造を有し、直径1μm以下、長さ1μm～1mm程度の繊維形状をしたものであり、例えばグラファイトのc面を繊維長方向に積層した形状や、グラファイトのc面を側壁とするチューブ形状をしたものなどがある。

【0024】次に、本発明のカーボンナノファイバー複合体の製造方法を説明する。

【0025】まず、本発明に係る基体の製造方法について説明する。

【0026】本発明に係る基体は、種元素の酸化物と難還元性金属酸化物とから作製することができる。

【0027】例えば、種元素の酸化物粉末と難還元性金属酸化物粉末との両原料粉末が均一に分散した混合粉末を準備し、この混合粉末を所望の形状に加圧成形した後、両粉末の反応温度以上の温度で焼結することで、種元素の酸化物と難還元性金属酸化物との中間相からなる基体を得ることができる。

【0028】例えば、種元素の酸化物としてFe₂O₃を、難還元性金属酸化物としてAl₂O₃を原料としてFeAlO₃からなる中間相を作製する場合、Fe₂O₃とAl₂O₃の反応温度である1200℃以上の温度で、0.5時間以上の加熱を施せばよい。

【0029】また、種元素と難還元性金属、種元素の酸化物と難還元性金属、あるいは種元素と難還元性金属酸化物を、酸素含有雰囲気下で、前述したような条件の加熱を施すことで中間相を有する基体を作成することもできる。

【0030】このようにして得られる中間相、例えばFeAlO₃は、Fe₂O₃およびAl₂O₃の基本となる格子が六方晶(Hexagonal)であるのに対し、反応した結果斜方晶(Orthorhombic)になる。

【0031】中間相が形成される組成比率であれば、種元素の酸化物と難還元性金属酸化物との比率は特に制限されないが、炭素を含有するガスとの接触面全面に様な密度のカーボンナノファイバーを成長させることを考慮すると、形成する中間相の種元素と難還元性金属との比率(例えばFeAlO₃の場合1:1)と略同程度の比率とすることが望ましい。

【0032】また、使用する原料粉末の平均粒径は、それぞれ100μm以下の範囲内にすることが望ましい。原料粉末の平均粒径が100μmよりも大きいと混合粉末の反応に時間がかかり、場合によっては未反応の両原料粉末が残存してしまう恐れがある。一方、平均粒径が10nmよりも小さな原料粉末は、その製造が困難であると共に、取扱い性が悪いため、通常0.05μm～50μm程度の平均粒径の原料粉末を使用する。

【0033】また、任意の基板表面に中間相からなる層を形成して基体とすることもできる。

【0034】例えば導電性、あるいは絶縁性の所望の基板を用意し、蒸着などのPVD法、めっき法、あるいはアルコキシドを用いたゾルゲル法によって、種元素の酸化物および難還元性金属酸化物からなる混合層を形成し、この混合層を反応温度以上の温度に加熱することで、中間相を基板表面に形成することができる。

【0035】また、前述したように焼結により得られた中間相をスパッタターゲットあるいは蒸着源に用いて、基板表面に中間相からなる層を直接形成することもでき

る。

【0036】基板表面に中間相からなる層を形成した上で炭素を含有するガスと接触させると、中間相が存在する領域のみにカーボンナノファイバーが形成される。したがって、例えばマスクパターンなどを用いて所望の形状に中間相からなる層を形成することで、基体の所望の領域のみから選択的にカーボンナノファイバーを成長させることが可能になる。

【0037】また、例えば導電性基板表面に中間相を形成した基体を使用することで、導電性基板と種元素の酸化物とを電気的に接続することも可能である。後述するが、中間相中の種元素成分は還元され、一部中間相中に析出される。そのため、導電性基板表面に薄い中間相からなる層を形成すれば、導電性基板とカーボンナノファイバーとが種元素を介して接続されるため、基体とカーボンナノファイバーとが電気的に接続されたカーボンナノファイバー複合体を形成することができる。

【0038】このように、基体と種元素の酸化物との間を電気的に接続するためには、中間相からなる層の厚さを100 μm 以下とすることが望ましい。ただし、中間相からなる層の厚さが小さすぎると種元素成分の絶対量が少なくなり、カーボンファイバーが成長しなくなる恐れがある。そのため中間相からなる層の膜厚は1 μm 以上であることが望ましい。

【0039】次に、基体表面にカーボンナノファイバーを成長させる方法について説明する。

【0040】前述したようにして得られた基体を還元雰囲気下で加熱することで、中間相中の種元素成分を還元し析出させる。析出された種元素は炭素を含有するガスを分解する触媒として機能し、このガスを分解させつつ種元素の酸化物を析出させる機能を持つ。

【0041】種元素成分を還元できるものであれば、還元ガスは特に制限されるものではないが、例えば、水素ガスや一酸化炭素ガスを使用すればよい。また、炭素を含有するガスを使用して種元素成分を還元することもでき、この場合は後述する種元素の酸化物の成長も同時に行うことも可能となる。

【0042】このようにして還元ガスによって還元された中間相には種元素が析出されるが、中間相中には、種元素が原子オーダーで均一に分散しているため、中間相表面で無数の個所で析出される種元素は微細で均一な大きさ、かつ均一な間隔となる。

【0043】析出された種元素に接触させる炭素を含有するガス、すなわちカーボンナノファイバーを成長させるための原料ガスは、例えばメタンガスや、エチレンガスなどを使用することができる。

【0044】還元を行う際の加熱温度や加熱時間は、中間相の組成によって異なるが、例えば FeAlO_3 を中間相として使用した場合、加熱温度は400～1000 $^{\circ}\text{C}$ の範囲、加熱時間は1分～3時間の範囲とすることが

好ましい。加熱温度が400 $^{\circ}\text{C}$ に満たないと、種元素成分を十分に還元し析出させることが困難である。一方、加熱温度が1000 $^{\circ}\text{C}$ を超えると、種元素の析出速度が速くなり、析出させる種元素のサイズを制御することが困難になり、得られる各カーボンナノファイバーの直径が大きくなったり、場合によっては成長する各カーボンナノファイバーの間隔が大きくなる恐れがある。また、還元開始温度以降の加熱時間が1分より短いと、種元素成分の析出を十分に行えず、カーボンナノファイバーを成長させることができなくなる恐れがあり、また、加熱時間を3時間を超えて行くと、析出される種元素のサイズが大きくなり、得られる各カーボンナノファイバーの直径が大きくなったり、場合によっては成長する各カーボンナノファイバーの間隔が大きくなる恐れがある。

【0045】このように、原子オーダーで均一に種元素元素が分散した基体を用いてカーボンナノファイバーを成長させているために、カーボンナノファイバーを成長させるための触媒として機能する種元素が等間隔で略同じサイズに析出されるために、この触媒から略均一にカーボンナノファイバーの核生成が発生するため、基体表面に、均一に、緻密にカーボンナノファイバーを成長させることが可能になる。

【0046】仮に、難還元性金属酸化物と種元素の酸化物とが例えば、加熱処理が不十分なために未反応で、難還元性金属酸化物と種元素の酸化物とからなる単なる固溶体を基体として用いた場合、核エンブリオが臨界核を越えるタイミングが、種元素の濃度むらによって異なってしまう。図4に、難還元性金属酸化物と種元素の酸化物との固溶体（基体両酸化物が反応しておらず、中間相を形成してない基体）を基体として用いた時のカーボンナノファイバー複合体の概念図を示す。図4に示すように、単なる固溶体を基体101に使用した場合には、析出される種元素の粒径が異なるために、得られる種元素の酸化物の直径が異なり、カーボンナノファイバー102が基体表面に均一に成長しない恐れや直径の粗大化が生じる恐れがある。また、カーボンナノファイバーが成長しない領域（種元素が触媒として機能するに十分なサイズに成長しない領域）が残存し、カーボンナノファイバー間に隙間ができる恐れがある。このような理由で、基体表面に緻密な、無数のカーボンナノファイバーを隙間なく成長させることができなくなる恐れがある。

【0047】

【実施例】実施例1

平均粒径1.5 μm の Fe_2O_3 粉末（種元素の酸化物）6gと、平均粒径0.8 μm の Al_2O_3 粉末4g（難還元性金属酸化物）とを基体の原料粉として準備し（モル比1:1）、両粉末をエタノールと共にボールミルを用いて5分程度湿式混合し、混合粉とした。この混合粉を金型に入れ、油圧プレス機を用いて直径2cmのディスク形状の成形体とした。

【0048】得られた成形体に大気炉で1400℃で10時間熱処理を施すことで、混合粉を反応させて基体を作製した。得られた基体をXRD解析したところ、 FeAlO_3 であることが確認できた。すなわち、六方晶(Hexagonal)である Fe_2O_3 、(種元素の酸化物)と、六方晶(Hexagonal)である Al_2O_3 、(難還元性金属酸化物)との中間相である FeAlO_3 、(斜方晶)の基体を得られたことを確認した。

【0049】この基体を5mm□に加工した試料を、石英ボートに乗せて、熱処理炉に挿入した。その後、熱処理炉に水素を1リットル/minで流し、次いで炉内温度を600℃にして5分間保持して中間相中のFeを部分還元し、析出させた。

【0050】なお、基体を5mm□に加工したのは、熱処理炉内に収納できるサイズにするためであり、大型の炉があれば、より大型の試料を使用することができる。

【0051】次いで、水素の供給を流しつつ、熱処理炉内にエチレングスを0.1リットル/min流し、カーボンナノファイバーを成長させ、カーボンナノファイバー複合体を作製した。

【0052】図2は、得られたカーボンナノファイバー複合体を示す写真である。この写真は、カーボンナノファイバー複合体の形状を分かりやすくするために、得られたカーボンナノファイバー複合体を砕き、基体の粒径を2μm程度にしたものである。

【0053】図2に示されるとおり、基体表面に無数のカーボンナノファイバーが隙間なく成長し、直径1~2μm程度の束状に形成されていることが分かる。また図3はこのカーボンナノファイバーのさらに拡大した写真であり、各カーボンナノファイバーは10nm程度の均

【0054】参考例

実施例1と同様にして、 Fe_2O_3 粉末と Al_2O_3 粉末とからなる混合粉からなる直径2cmのディスク形状の成形体を作製した。

【0055】得られた成形体に大気炉で1000℃で1時間熱処理を施し、 Fe_2O_3 と Al_2O_3 との固溶体からなる基体を作製した。

【0056】得られた基体をXRDで解析したところ、 Fe_2O_3 のピークと Al_2O_3 のピークとが観察され、 FeAlO_3 のピークは観察されなかった。すなわち、 Fe_2O_3 と Al_2O_3 との中間相は形成されていなかった。

【0057】以降、実施例1と同様にして基体に還元処理を施して基体表面に種元素を析出させ、さらに実施例1と同様にしてカーボンナノファイバーを成長させ、カーボンナノファイバー複合体を得た。

【0058】得られたカーボンナノファイバー複合体の写真を図5に示す。

【0059】図示するように、得られたカーボンナノファイバー間には隙間があり、かつ、それぞれのカーボンナノファイバーの直径が異なる。また、得られたカーボンナノファイバーの直径は約100nm~300nmであり、実施例で得られたものと比べその直径は大きい。これは、析出された種元素の粒径成長しすぎたことと、それぞれの種元素の大きさが異なるためであると思われる。

【0060】実施例2~16

表1に示す原料粉を用いたことを除いて、実施例1と同様にして基体の作製および、基体表面にカーボンナノファイバーを作製したところ、図2、3に示すものと同様に、均一な太さのカーボンナノファイバーが基体表面に隙間なく形成された。

【表1】

	種元素の酸化物		難還元性金属酸化物	
	組成	モル比	組成	モル比
実施例1	FeO_3	1	Al_2O_3	1
実施例2	Fe_2O_3	1	Y_2O_3	1
実施例3	//	1	MgO	1
実施例4	//	1	ZnO	1
実施例5	//	1	TiO_2	1
実施例6	//	1	CuO	1
実施例7	//	1	V_2O_3	1
実施例8	//	1	MnO	1
実施例9	NiO	1	Al_2O_3	1
実施例10	//	2	SiO_2	1
実施例11	//	1	V_2O_5	1
実施例12	Cr_2O_3	1	MgO	1
実施例13	CoO	1	Al_2O_3	1
実施例14	//	2	SiO_2	1
実施例15	//	2	TiO_2	1
実施例16	//	2	V_2O_5	1

【0061】

【発明の効果】本発明によれば、高密度なカーボンナノファイバー複合体を簡便な製造方法で提供することが可能になる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明のカーボンナノファイバー複合体を示す模式図。

【図2】 実施例で得られたカーボンナノファイバー複体の写真。

*【図3】 実施例で得られたカーボンナノファイバーの拡大写真。

【図4】 固溶相を基板として使用して得られたカーボンナノファイバー複合体を示す模式図。

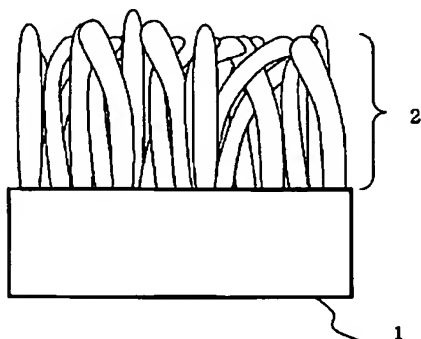
【図5】 固溶相を基板として使用して得られたカーボンナノファイバー複合体を示す写真。

30 【符号の説明】

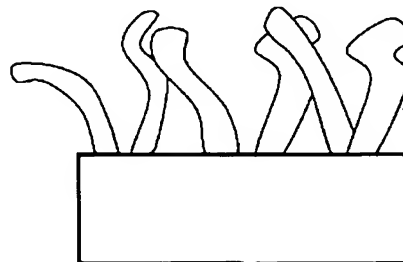
1、101…基板

* 2、102…カーボンナノファイバー

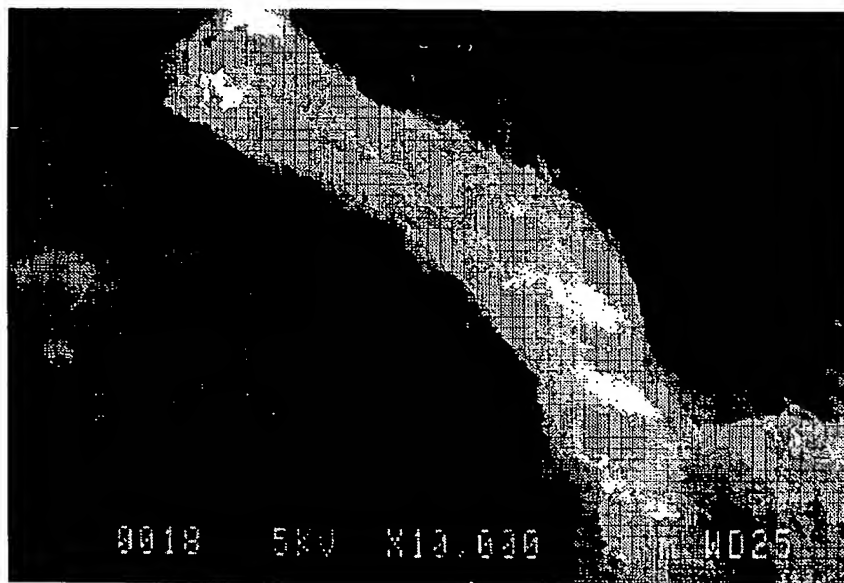
【図1】



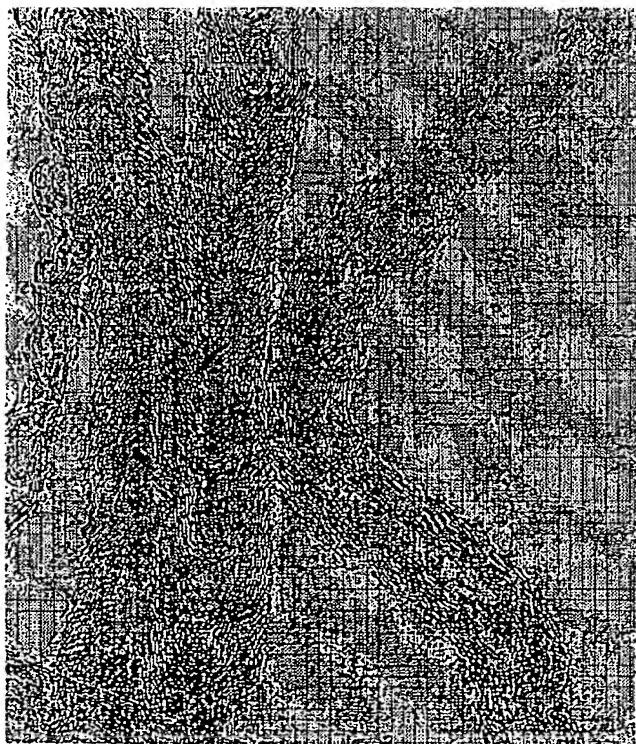
【図4】



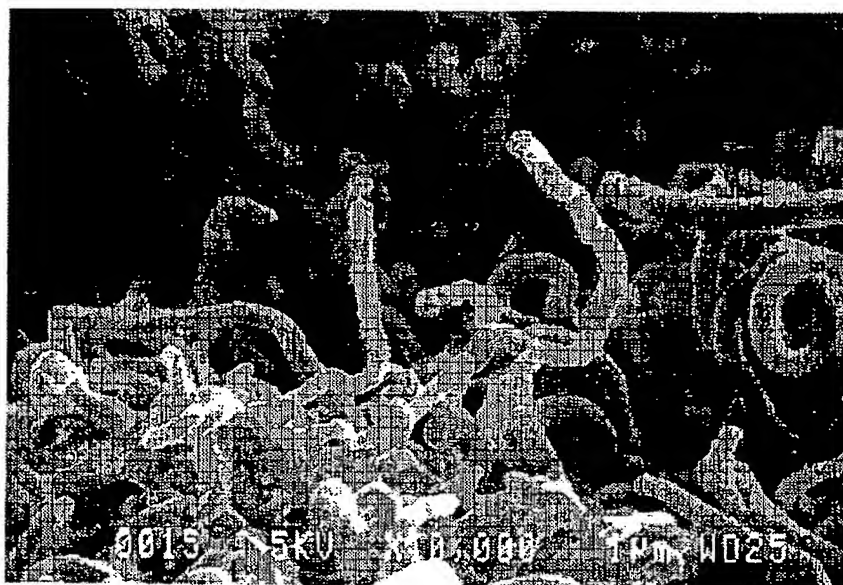
【図2】



【図3】



【図5】



フロントページの続き

(72)発明者 末永 誠一
神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株
式会社東芝研究開発センター内

(72)発明者 五戸 康広
神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株
式会社東芝研究開発センター内
Fターム(参考) 4G046 CA02 CB01 CB08 CB09 CC02
CC06 CC08
4L037 CS03 FA02 FA12 PA04 PA06
PA12